

W 1885 - 01

Polyphenylene ether compositions resistant to discolouration.

Patent number: JP5306368
Publication date: 1993-11-19
Inventor: NAGAOKA KENJI; HAGIMORI HIROSHI; SUZUKI YASUAKI; SANADA TAKASHI
Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO
Classification:
- international: C08K5/00; C08L71/12; C08L77/00; H01M2/02;
C08K5/00; C08L71/00; C08L77/00; H01M2/02; (IPC1-7): C08L71/12; C08K3/08; C08K3/20; C08K3/22; C08K3/34; C08K5/23; C08K9/02; C08L25/00; C08L51/06; C08L71/12; C08L77/00
- european: C08K5/00P4; C08L71/12; C08L77/00; H01M2/02E4B2
Application number: JP19930016807 19930108
Priority number(s): US19920868289 19920414

Also published as: EP0566377 (A1)[Report a data error here](#)**Abstract of JP5306368**

PURPOSE: To obtain a resin composition, composed of a specific polymer composition, an inorganic filler and an organic dye, etc., excellent in resistance to discoloration, light and impact and useful as automotive parts, etc. **CONSTITUTION:** The resin composition is composed of (A) a polymer composition composed of (i) one or more polyphenylene ethers such as poly(2,6-dimethyl-1,4- phenylene ether), (ii), as necessary, a styrenic resin, (iii) one or more polyamides, (iv), as necessary, one or more impact resistance improving polymers such as PE and (v), as necessary, a compatibility improver such as a liquid diene polymer and (B) a combination of (i) one or more inorganic fillers selected from titanium oxide, zinc oxide, zinc sulfide, aluminum oxide, magnesium oxide, mica coated with the titanium oxide and a metallic particle with (i) one or more organic dyes or pigments capable of whitening in exposure to light in an amount effective in improving the resistance to discoloration of the component (A).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-306368

(43)公開日 平成5年(1993)11月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 71/12	L Q P	9167-4 J		
	L Q N	9167-4 J		
C 08 K 3/08	KKQ	7242-4 J		
3/20		7242-4 J		
3/22	KKR	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数17(全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-16807	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成5年(1993)1月8日	(72)発明者	長岡 健二 千葉県市原市椎津832-4
(31)優先権主張番号	07/868289	(72)発明者	萩森 博 千葉県市原市椎津1353-4
(32)優先日	1992年4月14日	(72)発明者	鈴木 靖朗 千葉県木更津市畠沢南5-9-14
(33)優先権主張国	米国(US)	(72)発明者	真田 隆 千葉県市原市不入斗135
		(74)代理人	弁理士 三宅 正夫 (外1名)

(54)【発明の名称】樹脂組成物およびそれから作られた二次加工品

(57)【要約】

【構成】 (A) (a)少なくとも1種のポリフェニレンエーテル、(b)場合によってはスチレン樹脂、(c)少なくとも1種のポリアミド、(d)場合によっては1種またはそれ以上の耐衝撃性改良ポリマー、および(e)場合によっては1種またはそれ以上の、ポリフェニレンエーテルとポリアミドとの相溶性を改良するための添加剤、からなるポリマー組成物と、

(B)該ポリマー組成物(A)の耐変色性を改良するのに有効な量の、(a)酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタンで被覆した雲母および金属粒子からなる群から選ばれる少なくとも1種の無機充填剤と、(b)光に暴露したときに白くなる少なくとも1種の有機染料または顔料、との組合せ物、とかなる樹脂組成物。

【効果】 本発明の樹脂組成物は光に暴露したときの耐変色性が優れている。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) (a) 少なくとも 1 種のポリフェニレンエーテル、(b) 場合によってはステレン樹脂、(c) 少なくとも 1 種のポリアミド、(d) 場合によっては 1 種またはそれ以上の耐衝撃性改良ポリマー、および (e) 場合によっては 1 種またはそれ以上の、ポリフェニレンエーテルとポリアミドとの相溶性を改良するための添加剤、からなるポリマー組成物と、

(B) 該ポリマー組成物 (A) の耐変色性を改良するのに有効な量の、(a) 酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタンで被覆した雲母および金属粒子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の無機充填剤と、(b) 光に暴露したときに白くなる少なくとも 1 種の有機染料または顔料、との組合わせ物、とかなる樹脂組成物。

【請求項 2】 無機充填剤が平均粒径約 0.5 ミクロンまたはそれ以下の酸化チタンである請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 無機充填剤がアルミニウムフレークである請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 無機充填剤が酸化チタンで被覆した雲母である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 少なくとも 1 種の相溶性改良剤が、ポリフェニレンエーテルとポリアミドとの相溶性を改良するために有効な量、存在する請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 6】 耐衝撃性改良ポリマーが、ポリフェニレンエーテルとポリアミドとの合計 100 重量部に対して約 2 ~ 約 30 重量部存在する請求項 5 記載の樹脂組成物。

【請求項 7】 金属フレーク以外の無機充填剤が、ポリマー組成物 (A) 100 重量部に対して約 3 ~ 約 15 重量部存在する請求項 6 記載の樹脂組成物。

【請求項 8】 金属フレークがポリマー組成物 (A) 10 重量部に対して約 1 ~ 約 5 重量部存在する請求項 6 記載の樹脂組成物。

【請求項 9】 有機染料または顔料がソルベント・イエロー 44、ソルベント・グリーン 5、ピグメント・イエロー 83、ピグメント・イエロー 138、ソルベント・イエロー 33、ソルベント・イエロー 105 およびソルベント・レッド 52 からなる群から選ばれる請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 10】 有機染料または顔料がポリマー組成物 (A) 100 重量部に対して約 0.001 ~ 約 5 部存在する請求項 9 記載の樹脂組成物。

【請求項 11】 有機染料または顔料がポリマー組成物 (A) 100 重量部に対して約 0.01 ~ 約 1 重量部存在する請求項 10 記載の樹脂組成物。

【請求項 12】 ポリフェニレンエーテルがポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニルエーテル) である請求項 1 記載の樹脂組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 13】 ポリアミドがポリマー組成物の連続相を構成するのに充分な量存在する請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 14】 ポリアミド 6 がポリアミドの主な構成成分として存在する請求項 13 記載の樹脂組成物。

【請求項 15】 ポリアミド 6 6 がポリアミドの主な構成成分として存在する請求項 13 記載の樹脂組成物。

【請求項 16】 ポリフェニレンエーテルとポリアミドとからなり、クロロホルムと 2, 2, 2-トリフルオロエタノールに不溶なポリマーセグメントが、(a) ポリフェニレンエーテル、(c) ポリアミド、および (d) 耐衝撃性改良ポリマーの合計に対して約 5 重量%以上存在する請求項 5 記載の樹脂組成物。

【請求項 17】 請求項 1 記載の樹脂組成物から作られた二次加工品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光に暴露したときの変色が少なく、また耐衝撃性の優れた新規な樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来技術】 ポリフェニレンエーテルという用語は、形態安定性が優れ、ガラス転移温度も高いというような優れた物理的性質を有する熱可塑性材料の一種として、当該技術分野に熟達している人には良く知られており、相当するフェノールからいろいろ異なった方法で作られる。いくつかのポリフェニレンエーテルは米国特許 3,306,874 号および同 3,573,257 号その他に開示されている。ポリフェニレンエーテルとステレン樹脂とのブレンド物も当該技術分野では良く知られており、先行特許、例えば米国特許 3,383,435 号、同 3,658,495 号その他に開示されている。ポリフェニレンエーテルとポリアミドとのブレンド物も当該技術分野では長い間良く知られており、多くの特許文献に開示されている。例えば、米国特許 3,379,792 号は、25 重量%以下のポリアミドを混合することによってポリフェニレンエーテルの加工性を改良できることを教示している。

【0003】 ポリフェニレンエーテルとポリアミドとを相溶化したブレンド物も当該技術分野では良く知られており、先行特許文献に開示されている。米国特許 4,315,086 号は、液状ジエンポリマー、エポキシ化合物および、分子中に、(a) 炭素-炭素二重結合または炭素-炭素-三重結合と (b) カルボン酸、酸無水物、酸アミド、イミド、カルボン酸エステル、アミノまたはヒドロキシリ基との両者を有する化合物を相溶性向上剤として使用することを教示している。米国特許 4,659,763 号はキノン化合物、米国特許 4,600,741 号は無水トリメリト酸塩化物、国際公開特許 (WO) 85/95372 号はクエン酸のようなある種のジカルボン酸の部類、また国際公開特許 87/97281 号はビニルトリメトキシシラン、を相溶性向

上剤として、それぞれ使用することを教示している。上述したポリフェニレンエーテル／ポリアミドのブレンド物は、改良された溶融流動性、改良された耐薬品性、および相溶性向上剤によって相溶化されたときは優れた機械的性質を示すが、それらのブレンド物は、光に暴露したときに簡単に変色するという大きな欠点をもっている。さらに、表面を塗料被覆層で被覆した二次加工品についても、塗料被覆層の厚さと色によっては、変色が認められる。

【0004】光に暴露したときのポリマーブレンドの変色を低下させるために、ポリマーブレンド物中に有機染料または顔料を加えることは幾つかの特許文献に開示されている。特公昭60-58258号はポリエチレンテレフタレード組成物中にソルベント・イエロー105のような染料を使用することを教示している。米国特許4,493,915号は(i)ポリフェニレンエーテル、(ii)パープル・アントラビリドンおよびイエロー・キノフタロンから選ばれる染料および(iii)酸化チタンからなるポリマーブレンドを開示している。しかしながら、上記先行文献はポリフェニレンエーテル／ポリアミド組成物に特に関連するものではない。ポリフェニレンエーテルと無機充填剤のブレンド物も当該技術分野では良く知られており、先行特許文献に開示されている。

【0005】例えば、米国特許3,943,191号はポリフェニレンエーテル、ポリスチレンおよび強化材としての酸化チタンからなるポリマーブレンドを開示しているが、ポリフェニレンエーテル／ポリアミド組成物に関するものではない。米国特許4,167,507号はポリフェニレンエーテル、ポリスチレンおよび少量の硫化亜鉛または酸化亜鉛からなるポリマーブレンドを開示しているが、これもポリフェニレンエーテル／ポリアミド組成物に関するものではない。米国特許4,318,636号は、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレンおよび電磁妨害遮蔽特性を付与するための添加剤としてのアルミニウムフレークからなるポリマーブレンドを開示しているが、ポリフェニレンエーテル／ポリアミド組成物に関するものではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリフェニレンエーテルとポリアミドとを主成分とし、種々の機械的性質、例えば切欠きアイソット耐衝撃強度が高く、しかも光による変色に対する耐性が優れた樹脂組成物を提供することである。上記目的を達成するために検討した結果、ポリフェニレンエーテル／ポリアミド組成物の耐変色性は、(a)酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化チタンで被覆した雲母および金属粒子からなる群より選ばれる少なくとも1つの無機充填剤と(b)光に暴露したときに白くなる少なくとも1種の有機染料または顔料とを混合することによって改良できることが発見された。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(a)酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化チタンで被覆した雲母および金属粒子からなる群から選ばれる少なくとも1種の無機充填剤と、(b)光に暴露したときに白くなる少なくとも1種の有機染料または顔料との組合せ物を、ポリフェニレンエーテル／ポリアミド組成物の耐変色性を改良するために有効な量、混合することによって、光に暴露したときの変色耐性が改善されたポリフェニレンエーテル／ポリアミド組成物を作ることができる。

【0008】一般的に、本発明の組成物は、

(A) (a)少なくとも1種のポリフェニレンエーテル、(b)場合によってはスチレン樹脂、(c)少なくとも1種のポリアミド、(d)場合によっては1種またはそれ以上の耐衝撃性改良ポリマー、および(e)場合によっては1種またはそれ以上の、ポリフェニレンエーテルとポリアミドとの相溶性を改善するための添加剤、とかなるポリマー組成物、およびポリマー組成物(A)の耐変色性を改良するのに有効な量の、

(B) (a)酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタンで被覆した雲母および金属粒子からなる群から選ばれる少なくとも1種の無機充填剤と、(b)光に暴露したときに白くなる少なくとも1種の有機染料または顔料、との組合せ物、とか作ることができる。

【0009】本発明によるポリマー組成物を製造するときには、ポリフェニレンエーテルとポリアミドとの合計量中、ポリフェニレンエーテルが重量で好ましくは約5%～約95%、より好ましくは約10%～約70%、最も望ましくは約20%～約60%であって、残りがポリアミドの割合になっている。スチレン樹脂を用いた場合は、それをポリフェニレンエーテルの一部の代りに混合しても良い。1種またはそれ以上の耐衝撃性改良ポリマーを使用するときは、それをポリフェニレンエーテルとポリアミドとの合計100重量部に対して約2～50部、好ましくは約5～約30部の量で使用できる。1つまたはそれ以上の相溶性改良剤を使用するときは、ポリフェニレンエーテルとポリアミドとの合計100重量部に対して約0.01～30重量部、好ましくは約0.1～5重量部、さらに望ましくは0.1～1重量部の量で使用できる。本発明によるポリマー組成物に混合すべき無機充填剤の量は充填剤の粒径および種類によって異なる。一般的には、粒径の小さい充填剤の方がより優れた耐変色性が得られる。

【0010】金属粒子を使用するときは、ポリマー組成物(A)の100重量部に対して好ましくは約1～約10重量部、さらに好ましくは約2～約5重量部を使用する。金属粒子以外の無機充填剤を使用するときは、ポリマー組成物(A)100重量部に対して好ましくは約3～約20重量部、さらに好ましくは約5～約15重量部を使

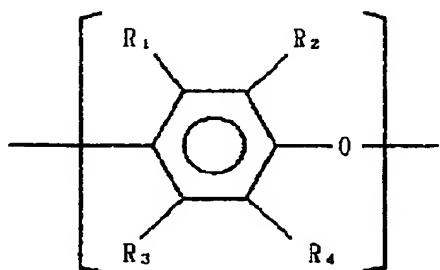
用する。金属粒子以外の無機充填剤の好ましい平均粒径は約1ミクロンまたはそれ以下であり、さらに好ましい粒径は約0.5ミクロンまたはそれ以下である。金属粒子には、例えばアルミニウムフレーク、亜鉛フレークおよび類似の物が含まれる。直径が小さく、縦横比の大きな金属フレークが好ましい。望ましい無機充填剤は酸化チタンとアルミニウムフレークである。

【0011】有機染料または顔料は、ポリマー組成物(A)100重量部に対して好ましくは約0.001~5重量部、さらに好ましくは約0.01~約1重量部が使用される。本発明の目的はポリフェニレンエーテル/ポリアミド組成物の物理的性質を改良しようとするものではなく、該組成物の耐変色性を改良しようとするものであるので、本発明を実施する際に相溶性改良剤を使用すること、あるいは使用的相溶性改良剤のタイプは臨界的な条件ではないことが理解されるべきである。

光に暴露したときに白くなる有機顔料または染料には：カラーインデックス、ソルベント・イエロー4、16、17、28、30、33、34、44、58、77および82；ソルベント・オレンジ1、13および45；ソルベント・レッド52；ピグメント・イエロー13、83、97、98、108および138；ピグメント・オレンジ4、および類似の物が含まれる。

【0012】本明細書で使用されているように、“ポリフェニレンエーテル”という用語は、次の一般式、化1で表わされる繰り返し単位から構成されるポリマーを意味する：

【化1】



(但し、式中、R₁、R₂、R₃およびR₄は、各々水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、置換炭化水素基、炭化水素-オキシ基および置換された炭化水素-オキシ基からなる群から選ばれる同一の、または異なった基を表わす。)置換された炭化水素基および置換された炭化水素-オキシ基の置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、エステル基、アミド基、エーテル基、スルフィド基、スルホン基および類似の物のような熱的に安定な基または原子が含まれる。該ポリフェニレンエーテル樹脂の具体例には、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-

フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジブチル-1,4-フェニレンエーテル)および類似のものが含まれる。好ましいポリフェニレンエーテルはポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)である。

【0013】ポリアミドの例には、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンアゼラミド(ナイロン69)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンデカノアミド(ナイロン612)、ポリービス-(p-アミノシクロヘキシル)メタンドデカノアミド、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)ならびにポリカプロラクタム(ナイロン6)およびポリラウリルラクタムのようなラクタムの開環によって作られるポリアミドが含まれる。その上、上記ポリマー、例えば、アジピン酸、セバシン酸およびヘキサメチレンジアミンから作られるポリマーのように上述のポリマーの原料モノマー中の少なくとも2種のアミンまたは酸の重合によって作られるポリアミドを使用しても良い。さらにポリアミドには、ナイロン66/6のごときコポリマーを含む、ナイロン66とナイロン6のブレンド物のような、ポリアミドのブレンド物が含まれる。本発明における好ましい結晶性ポリアミドは、ナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11およびナイロン12である。さらに好ましいものは、ナイロン6、ナイロン66およびナイロン66とナイロン6の任意の割合のブレンド物である。その上、アミノ末端基が過剰、カルボキシル末端基が過剰、またはこれらの基がバランスされている、末端官能基を含有するポリアミド、あるいはそれらの任意の割合の混合物を都合良く使用することができる。

【0014】本発明で使用できる芳香族ポリアミドとはその中に芳香族成分を含むコポリアミドである。芳香族成分を含む熱可塑性コポリアミドは、主要な成分として、パラーアミノエチル安息香酸、テレフタル酸およびイソフタル酸のような芳香族アミノ酸および/または芳香族ジカルボン酸をコンポーネントとして含む溶融重合可能なポリアミドを意味する。ポリアミドの他の成分を構成するジアミンには、ヘキサメチレンジアミン、ウニデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-/2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンおよび1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンが含まれる。ジアミンの代りにイソシアナートを用いてもよい。

イソシアナートの例は4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアナートとトリレンジイソシアナートである

【0015】必要に応じて使用されるコモノマーには制限はなく、コモノマーの例は、ラクタムのユニット、炭素原子数4~12のアミノ酸のユニット、炭素原子数4~12の脂肪族ジカルボン酸と炭素原子数2~12の脂肪族ジアミンから誘導される化合物、例えばε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタム、1,1-アミノウンデカン酸および1,2-アミノドデカン酸のようなラクタムおよびアミノ酸、および上記した各種のジアミンとアジピン酸、アゼライン酸またはセバシン酸の等モル塩である。熱可塑性芳香族コポリアミドの代表例には、p-アミノメチル安息香酸とε-カプロラクタムのコポリマーポリアミド(ナイロンAMBA/6)、主として2,2,4-/2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン・テレフタラミドからなるポリアミド(ナイロン

TMDTおよびナイロン TMDT/6I)、主としてヘキサメチレンジアミン・イソフタラミドおよび/またはヘキサメチレンジアミン・テレフタラミドからなり、他の1つの成分として、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン・イソフタラミドおよび/またはビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン・テレフタラミド、ビス(p-アミノシクロヘキシル)プロパン・イソフタラミドおよび/またはビス(p-アミノシクロヘキシル)プロパン・テレフタラミドを含むポリアミド(ナイロン 6I/PACM I、ナイロン 6I/DMP ACM I、ナイロン 6I/PACP I、ナイロン 6I/6T/PACM I/PACM T、ナイロン 6I/6T/DMPACM I/DMPACM T、ナイロン 6I/6T/PACP I/PACPT)が含まれる。

【0016】本発明で使用できるスチレンポリマーの例には、ポリスチレン、ゴムで改質したポリスチレン、スチレン/アクリロニトリルコポリマー、スチレン/メチルメタクリレートコポリマー、ABS樹脂、スチレン/α-メチルスチレンコポリマーおよび類似のものが含まれる。本発明で使用できる耐衝撃性改良ポリマーには、ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリイソブチレン、エチレン/プロピレン(ポリエン)コポリマーゴム、エチレン/ブテン-1コポリマーゴム、エチレン/アルキル(メタ)アクリレートコポリマー、エチレン/アルキル(メタ)アクリレート/無水マレイン酸・ターポリマー、エチレン/グリシル(メタ)アクリレートコポリマーのようなオレフィンポリマー；スチレンと共にジエンのブロックコポリマーおよびその水素化誘導体；スチレンおよび/または不飽和官能性モノマーをグラフトしたオレフィンポリマー；およびジエンゴムが含まれる。耐衝撃性改良ポリマーは単独で使用しても良く、どのような組合わせで用いても良い。

【0017】ポリフェニレンエーテルとポリアミドとの 50

相溶性を改良するための添加剤の例は次の通りである：

- a) 液状ジエンポリマー、
- b) エポキシ化合物、
- c) (a)少なくとも1つの炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合と (b)少なくとも1つのカルボン酸、酸ハロゲン化物、酸無水物、酸無水塩化物、酸アミド、酸エステル、イミド、アミノまたはヒドロキシル基の両者を分子中に有する不飽和官能性化合物、
- d) (a)式-(OR)(但し、式中、Rは水素原子あるいはアルキル、アリール、アシルまたはカルボニルジオキシ基である。)で表わされる基と (b)カルボン酸、酸ハロゲン化物、酸無水物、酸無水ハロゲン化物、酸エステル、酸アミド、イミド、アミノおよびそれらの塩から選ばれる、同一でも、異なっていても良い少なくとも2つの基との両者を有する脂肪族ポリカルボン酸化合物またはそれらの誘導体、および
- e) (a)酸ハロゲン化物基と (b)カルボン酸、無水カルボン酸、酸エステルおよび酸アミドから選ばれる基との両者を有する多官能性酸ハロゲン化物。

【0018】上記グループc)に属するこれらの相溶性改良剤の中では、フマル酸、イタコン酸および無水マレイン酸のような不飽和ジカルボン酸または酸無水物が好ましい。グループd)に属する代表例にはクエン酸、マレイン酸、リンゴ酸、アガリシン酸および類似のものが含まれる。グループc)に属する代表例には無水トリメリト酸塩化物、無水クロロホルミルコハク酸および類似の物が含まれる。本発明で使用され、光に暴露したときに白くなる有機染料または顔料の例は、カラーインデックス(以下、C. I. と略記する)ソルベント・イエロー-4、C. I. ソルベント・イエロー-16、C. I. ソルベント・イエロー-17、C. I. ソルベント・イエロー-28、C. I. ソルベント・イエロー-30、C. I. ソルベント・イエロー-33、C. I. ソルベント・イエロー-34、C. I. ソルベント・イエロー-44、C. I. ソルベント・イエロー-58、C. I. ソルベント・イエロー-77、C. I. ソルベント・イエロー-82、C. I. ソルベント・オレンジ1、C. I. ソルベント・オレンジ13、C. I. ソルベント・レッド52、C. I. ソルベント・オレンジ45、C. I. ソルベント・グリーン5、C. I. ピグメント・イエロー-13、C. I. ピグメント・イエロー-83、C. I. ピグメント・イエロー-97、C. I. ピグメント・イエロー-98、C. I. ピグメント・イエロー-108、C. I. ピグメント・イエロー-138およびC. I. ピグメント・オレンジ4である。これらの染料または顔料の中では、C. I. ソルベント・イエロー-44、C. I. ソルベント・グリーン5およびC. I. ピグメント・イエロー-83が好ましい。

【0019】前述のポリフェニレンエーテル/ポリアミドブレンド物は、さらにタルク、アルミニケイ酸塩、雲

母、カーボンブラック、ガラス繊維および類似の物のような充填剤、顔料、熱安定剤、紫外線劣化防止剤、酸化防止剤、難燃化剤、可塑剤および類似のものを含んでいてもよい。本発明の熱可塑性樹脂組成物から得られる成形製品は、自動車部品ならびに電気および電子部品用に都合良く使うことができる。

【0020】本発明の組成物が使用できる自動車部品の例としては、バンパー、泥よけ、エプロン、フードパネル、帯部材(fascia)、ロッカーパネル、ロッカーパネル補強材、床板、後側パネル、ドアパネル、ドア支持材、屋根およびトランクリッドのような車体外装部品、計器パネル、コンソールボックス、物入れ、シフトノブ、ピラ・ガーニッシュ、ドア・トリム、ハンドル、ひじかけ、ウインド・ルーバー、カーペット、シートベルトおよびシートのような車体内装部品、配電器キャップ、空気清浄器、ラジエータ・タンク、電池ケース、ラジエータ囲い板、清浄器タンク、冷却ファンおよびヒーターケースのようなエンジンフレームの内装部品、ミラーボディ、ホイール・カバー、トランク・トリム、トランク・マットおよび類似の物があげられる。次の実施例は本発明をさらに説明するものであるが、本発明の範囲を制限することを意図しているものではない。

【0021】本明細書の実施例に開示されたポリフェニレンエーテル/ポリアミドブレンド物の製造に際しては、東芝機械株式会社製の二軸スクリュー押出し機TE M-50を使用した。この押出し機はL/D比が3.6であり、L/D比が1の位置に第1フィードの開口部が付いており、L/D比が1.8の位置に第2フィードの開口部が付いている。(L:スクリューの長さ、D:スクリューの直径)

シリンダー温度は約260℃に設定され、スクリューの速度は300 rpmに設定された。個々のブレンド物の配合は表1に示した。それぞれのブレンド物について測定した変色度と室温での切欠きアイソット耐衝撃強度も表1に示した。表1の“フィード-1”的欄に記載された成分は第1フィードの開口部から供給された。表1の“フィード-2”的欄に記載された成分は第2フィードの開口部から供給された。第1フィード開口部または第2フィード開口部の何れかから供給された全ての成分は、供給前にタンブラー・ミキサーで充分に混合してから供給した。第1フィードおよび第2フィードの供給速度は、表1に示された各ブレンド物の配合を保つように、自動質量コントロール供給システムによって調節された。

【0022】実施例で使用されたポリフェニレンエーテルは、日本ポリエーテル株式会社製造のもので、2,6-ジメチルフェノールを単独重合して得られた、0.5 g/dl濃度のクロロホルム溶液中25℃で測定された還元粘度が0.46 dl/gのポリフェニレンエーテル(以下、PPEと略記する)である。実施例中で使用したポリア

ミド6はユニチカ株式会社製のナイロン6 A1030 BRL(以下、PA-6と略記する)である。実施例で使用したポリアミド66は、宇部興産株式会社製の宇部ナイロン66 2015B(以下、PA-66と略記する)である。実施例で使用した芳香族ポリアミドは、三菱ガス化学株式会社製のReny-6001(以下、REN-Yと略記する)である。実施例で使用したフリーラジカル重合開始剤は、三建化工株式会社製のジクミルバーオキシド、Sanperox(登録商標) DCPである。このフリーラジカル開始剤を使用したときは、それは常にポリフェニレンエーテルと予め混合してから、第1フィード開口部から供給された。ポリフェニレンエーテルは常に第1フィード開口部から供給され、ポリアミドは常に第2開口部から供給された。

【0023】実施例で使用した耐衝撃性改良ポリマーは次の通りである:

- 1) 実施例で使用した、ステレンをグラフトしたEPDM(以下、Sg-EPDMと略記する)は約75重量%のEPDM(住友化学株式会社のEsprene(登録商標) 502)と約25重量%のポリスチレンとを含んでおり、その中で約7重量%はグラフトしていない、フリーのポリスチレンであった。
- 2) 本明細書における一部の実施例で使用された、ステレン/アクリロニトリルをグラフトしたEPDM(以下、SAg-EPDMと略記する)は、約76重量%のEPDM(住友化学株式会社のEsprene(登録商標) 502)と約24重量%のステレン/アクリロニトリルコポリマーとを含んでおり、このコポリマーは約5重量%のアクリロニトリルを含んでいた。

- 3) 実施例で使用した、シェル化学のKraton D1101はステレン・ブタジエン・ステレン・トリプロックコポリマー(以下、SBSと略記する)である。
- 4) 一部の実施例で使用されたシェル化学のKraton G1651は、水素化されたステレン・ブタジエン・ステレン・トリプロックコポリマー(以下SEBSと略記する)である。

【0024】実施例で使用した無機充填剤は次の通りである:

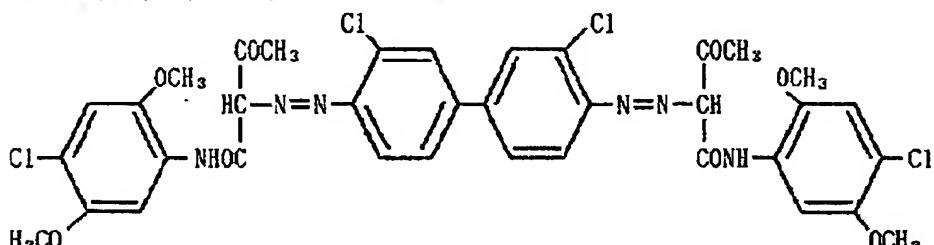
- 1) アルミニウムフレーク: 粒径が約5ミクロンのアルミニウムフレークを約30重量%とポリエチレンを約70重量%含む、住化カラー株式会社製のアルミニウムフレーク着色濃縮物(以下、SPEM-8E408と略記する)。
- 2) 酸化チタン-A: 石原産業株式会社製の平均粒径が0.21ミクロンの酸化チタンTipaque(登録商標) R680(以下、R-680と略記する)。
- 3) 酸化チタン-B: チオキサイド・ジャパン製の平均粒径が約0.018ミクロンの酸化チタン微粉、UF-01(以下、UF-01と略記する)。
- 4) 酸化チタン被覆雲母: メルク・アンド・カンパニー

11

・インコーポレイテッド製の平均直径が約20ミクロンの酸化チタン被覆雲母(以下、T. C. M. と略記する)。

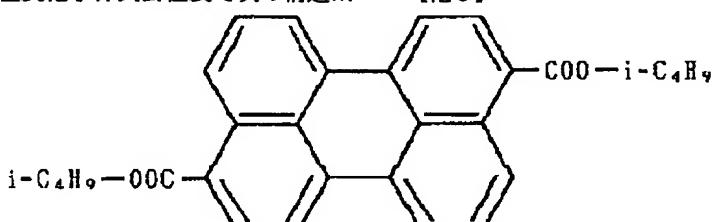
【0025】実施例で使用した、光に暴露したときに白くなる有機染料または顔料は次の通りである：

*



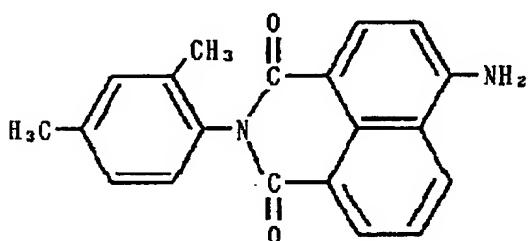
2) スミプラスト・イエロー EL 7G (C. I. ソルベント・イエロー5) 住友化学株式会社製で次の構造式、化3を持つ(以下、染料-Bと略記する)。

【化3】



3) ダイアレジン・イエロー6G (C. I. ソルベント・イエロー44) 三菱化成株式会社製で次の構造式、化4を持つ(以下、染料-Cと略記する)。

【化4】



【0026】

【実施例】

【0027】【実施例1】表1における実施例1のフィード-1の欄に示されているPPE 20kgとSBS 5kgとを、100リットルのタンブーラミキサーを用いて3分間、予備混合してからTEM-50二軸スクリュー押出し機の第1フィード開口部に供給した。第1フィード開口部用に調製した予備混合物を、以下、第1フィードプリミックスと称する。表1中、実施例1のフィード-2の欄に示したPA-6の2.5kgとSPEM-8E40★

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

但し、式中、 ΔL^* 、 Δa^* および Δb^* は数2、数3および数4で示され、

【数2】

$$\Delta L^* = L^*_{-1} - L^*_{-2}$$

【数3】

* 1) 住友ファースト・イエローHRT (C. I. ピグメント・イエロー83) 住友化学株式会社製で次の構造式、化2を持つ(以下、染料-Aと略記する)。

【化2】

12
※式、化3を持つ(以下、染料-Bと略記する)。
【化3】
★ 8の2.5kgと染料-Cの15gをタンブーラミキサーを用いて3分間予備混合してからTEM-50二軸スクリュー押出し機の第2フィード開口部に供給した。
【0028】第2フィード開口部用に調製したプリミックスを、以下、第2フィードプリミックスと称する。押出し機のシリンダー温度を約260°Cに設定し、スクリュー速度を約300rpmに設定した。第1フィードプリミックスを第1フィード開口部に供給し、第2フィードプリミックスを第2フィード開口部に供給した。供給速度は、製品の生産速度を約50kg/hrに保つように調製した。生成する溶融ブレンド物を約10°Cの冷却水の中で冷却し、ペレット化し、乾燥した。このようにして作られたブレンド物の小粒を射出成形して40mm×40mm×3mmの試験板2枚を作製した。
【0029】試験板を、岩崎電気株式会社製のアイスピーアーUV試験機を用いて、波長が290nmから459nmの範囲で、強度が100mW/cm²の紫外線に63°Cで69時間暴露した。暴露完了後、マクビス(Macbeth)株式会社製の分光色彩計“マクビスカラーアイMS-2020+”を用いて各試験板の変色度を測定し、数1のCIE1966色差式にしたがって ΔE を計算した；
【数1】
$$\Delta a^* = a^*_{-1} - a^*_{-2}$$

【数4】
$$\Delta b^* = b^*_{-1} - b^*_{-2}$$

その場合、 L^*_{-1} 、 a^*_{-1} および b^*_{-1} はそれぞれ暴露試験前に分光色彩計を用いて各試験板について測定した

明度、赤色度および黄色度であり、 L^* 、 a^* および b^* はそれぞれ暴露後の各試験板について測定した明度、赤色度および黄色度の値である。2枚の板の ΔE の平均値が表1に示してある。

【0030】室温での切欠きアイソット耐衝撃強度は、厚さが3.2mmの試験板を用いて、ASTM D-256によって測定し、表1に示した。

【0031】〔比較例1〕アルミニウムフレークの代りに1.5kgの灰色顔料（住化カラー株式会社製のPAM8E626）を使用し、染料-Cを混合しなかった他は、実施例1と同じ方法で実験を行なった。

【0032】〔比較例2〕第2フィードブリミックスに染料-Cを加えなかった他は、実施例1と同じ方法で実験を行なった。

【0033】〔実施例2〕第1フィードブリミックスに0.2kgの無水マレイン酸と20gのジクミルバーオキシド（フリーラジカル重合開始剤）を加え、SBSの代りにSg-E PDMを用いた他は、実施例1と同じ方法で実験を行なった。

【0034】〔実施例3〕表1における実施例3のフィード-1の欄に示された20kgのPPE、0.2kgの無水マレイン酸、20gのジクミルバーオキシドを実施例1と同じ方法で予備混合して第1フィードブリミックスを作製した。25kgのPA-6、5kgのSBS、2.5kgのR-680（酸化チタン）および0.07kgのSHPA-817（約40重量%のカーボンブラックと約60重量%のポリスチレンを含む、住化カラー株式会社製の黒色染料濃縮物）ならびに15gの染料-Cを実施例1と同じ方法で予備混合して第2フィードブリミックスを作製した。第1フィードブリミックスと第2フィードブリミックスをそれぞれ第1フィード開口部と第2フィード開口部へ供給し、実施例1と同じ方法で押出して製品を作った。得られた製品を実施例1と同じ方法で試験し ΔE および切欠きアイソット耐衝撃強度を測定した。結果を表1に示した。

【0035】〔実施例4〕第2フィードブリミックス中の2.5kgのR-680（酸化チタン）の代りに5kgのR-680を加え、SHPA817（黒色染料濃縮物）の量を0.07kgから0.15kgに増加した他は、実施例3と同じ方法で実験を行なった。

【0036】〔実施例5〕染料-Cを染料-Bに代えた他は、実施例4と同じ方法で実験を行なった。

【0037】〔実施例6〕染料-Bを300gの染料-Aに代えた他は、実施例5と同じ方法で実験を行なっ

た。

【0038】〔実施例7〕PA-6をPA-66に代え、Sg-E PDMをSAG-E PDMに代えた他は、実施例2と同じ方法で実験を行なった。

【0039】〔実施例8〕SBSをSEBSに代え、無水マレイン酸をクエン酸に代えた他は、実施例5と同じ方法で実験を行なった。

【0040】〔実施例9〕R-680を1.2gのUF-01（酸化チタン）に代えた他は、実施例3と同じ方法で実験を行なった。

【0041】〔実施例10〕50kgの灰色に着色したNoryl GTX-600（GE・プラスティックス・ジャパンによって製造、販売された、相溶化されたPPE/Pエブレンド）および2.5kgのR-680（酸化チタン）ならびに15gの染料-Cをタンブラー-ミキサーによって予備混合し、TEM-50二軸スクリュー押出し機を使用し、そのブリミックスを第1フィード開口部に供給して溶融押出しを行ない、粒状の製品を製造した。得られた粒状製品を射出成形して40mm×40mm×3mmの試験板を作製し、前述の実施例と同じ方法で変色度を測定した。室温での切欠きアイソット耐衝撃強度も前述の実施例と同じ方法で測定した。

【0042】〔比較例3〕R-680と染料-Cを加えずに、実施例10と同じNoryl GTX-600を射出成形して試験板を作製し、変色度と室温での切欠きアイソット耐衝撃強度を測定した。結果を表1に示した。

【0043】〔実施例11〕第1フィードブリミックス中の20kgのPPEを15kgに減量し、25kgのPA-6を29kgのPA-6と1kgのRENHYに代え、さらにR-680を1.5kgの酸化チタンで被覆した雲母に代えた他は、実施例3と同じ方法で実験を行なった。

【0044】〔比較例4〕R-680（酸化チタン）を1.5kgの灰色顔料、PAM8E626に代え、染料-Cを加えなかった他は、実施例3と同じ方法で実験を行なった。

【0045】〈抽出試験〉相溶化されたPPE/PAブレンド物と相溶化されていないPPE/PAブレンド物との間の差を示すために、比較例1、比較例3（Noryl GTX-600）および比較例4のPPE/PAブレンド物を用いて、次の抽出試験を行なった。3種類のブレンド物について測定された抽出不可能な成分（NEと略記）の重量パーセントを表1に示した。NEは次のようにして計算した。

【数5】

$$NE = \frac{(抽出不可能な残留物) - (無機充填剤)}{\text{全ポリマー組成物}} \times 100$$

単位：重量 (g)

抽出試験法:

1) 粉碎した各樹脂組成物 5 g を、抽出溶媒としてクロロホルムを使用して、ソックスレー抽出法によって 9 時間抽出した。

2) その後、抽出不可能な残留物をステップ 1) と同じ方法で、2, 2, 2-トリフルオロエタノールを用いて 18 時間さらに抽出した。

* 3) 引続き、抽出不可能な残留物をステップ 1) と同じ方法で、クロロホルムを用いて再度 9 時間抽出した。

4) 最後に、抽出不可能な残留物を真空下に 100 °C で 5 時間乾燥し、秤量した。

【0046】

【表1】

*

表 1

項 目	成 分	英 語												比 例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
フ イ ッ ド	P P E (kg)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
フ イ ッ ド	シクミルバーオキシド (g)	-	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
フ イ ッ ド	S B S (kg)	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	5	-
フ イ ッ ド	純水マレイン酸 (kg)	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
フ イ ッ ド	クエン酸 (kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
フ イ ッ ド	S E - E P O M (kg)	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
フ イ ッ ド	S A g - E P O M (kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
フ イ ッ ド	P A - 6 (kg)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
フ イ ッ ド	P A - 6 6 (kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
フ イ ッ ド	R E N Y (kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-
フ イ ッ ド	S B S (kg)	-	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
フ イ ッ ド	S E B S (kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
フ イ ッ ド	S H P A 8 1 7 (kg)	-	-	0.07	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	-
フ イ ッ ド	P A M 8 E 6 2 6 (kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5
フ イ ッ ド	S P E M B E 4 0 8 (kg)	2.5	2.5	-	-	-	-	2.5	-	-	-	-	-	2.5
フ イ ッ ド	R 6 8 0 (kg)	-	2.5	5	5	5	-	5	-	5	-	-	-	-
フ イ ッ ド	U F 0 1 (kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.2	-	-	-	-
フ イ ッ ド	T . C . M (kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-
染 料 - A	(g)	-	-	-	-	300	-	-	-	-	-	-	-	-
染 料 - B	(g)	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
染 料 - C	(g)	15	15	15	-	-	15	15	15	15	-	-	-	-
△ E		4.2	4.1	3.6	2.0	1.8	2.8	3.9	2.1	4.5	3.0	3.2	1.8	9
N E (重 量 %)		12	22	72	68	64	57	20	60	72	20	15	12	16
I Z O D (kg · cm / cm)											0	12	16	78

【0047】

【発明の効果】ポリフェニレンエーテルとポリアミドとを主成分とし、さらに特定の無機充填物および光に暴露

したときに白くなる有機染料または顔料を加えてなる本願の樹脂組成物は、光に暴露したときの変色が少く、また耐衝撃性にも優れている。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/34	K K T	7242-4 J		
5/23		7242-4 J		
9/02		7242-4 J		
C 0 8 L 25/00	L E D	9166-4 J		
51/06	L L E	7142-4 J		
77/00	L Q V	9286-4 J		